

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(51) 国際特許分類6 C23C 26/00, 28/00, G03C 3/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/04208 (43) 国際公開日 2000年1月27日(27.01.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03832 (22) 国際出願日 1999年7月16日(16.07.99) (30) 優先権データ 特願平10/218678 1998年7月17日(17.07.98) JP 特願平10/282054 1998年9月18日(18.09.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 駒井正雄(KOMAI, Masao)(JP/JP) 吉川雅紀(YOSHIKAWA, Masaki)(JP/JP) 藤本準一(FUJIMOTO, Junichi)(JP/JP) 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi, (JP) 西村隆男(NISHIMURA, Takao)(JP/JP) 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi, (JP)		秋森 裕(AKIMORI, Yutaka)(JP/JP) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 太田明男(OHTA, Akio) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: RESIN COATED STEEL SHEET, CARTRIDGE CAP AND CARTRIDGE BARREL USING IT (54)発明の名称 樹脂被覆鋼板、それを用いたパトローネキャップ及びパトローネ胴部 <div data-bbox="440 1272 1224 1688" data-label="Image"> </div> (57) Abstract A resin coated steel sheet which is high in corrosion resistance and workability, can be enhanced in workability, corrosion resistance and organic resin adhesiveness by forming a resin coat on the surface of a colored layer and can prevent the exposure of a base metal due to damage to a steel sheet surface at press working. The resin coated steel sheet is produced by subjecting at least one surface of a steel sheet to electrogalvanization containing at least one of cobalt, nickel and molybdenum, by subjecting the galvanized steel sheet to either anodic electrolysis or cathodic electrolysis in an acid aqueous solution, or dipping in an aqueous solution containing nitric acid ion, by coloring the surface of the galvanized steel sheet and by forming a resin coat on the surface. A cartridge cap and a cartridge barrel produced by using this resin coated steel sheet.		

(57)要約

本発明は、耐食性及び加工性が高く、樹脂皮膜を着色層の表面上に形成することにより、加工性、耐食性、有機樹脂密着性等が向上し、プレス加工などを施す際の鋼板表面の傷付きによる下地金属の露出を防止することができる樹脂被覆鋼板を提供することを目的とする。このため、本発明の樹脂被覆鋼板は、少なくとも鋼板の片面に、コバルト、ニッケル、モリブデン等の少なくとも1種以上を含有する電気亜鉛めっきをし、酸性水溶液中での陽極電解処理又は陰極電解処理、あるいは硝酸イオンを含む水溶液中で浸漬処理のいずれかの処理をし、前記亜鉛めっき鋼板の表面を着色し、その表面に樹脂皮膜を形成させた。また、この樹脂被覆鋼板を用いてパトローネキャップ及びパトローネ胴部を製造した。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	CM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	CN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

樹脂被覆鋼板、それを用いたパトローネキャップ及びパトローネ胴部

5 技術分野

本発明は優れた加工性、耐食性、光反射防止機能等を兼ね備えた、表面に有機樹脂皮膜を形成させた樹脂被覆鋼板に関するものであり、特に、写真フィルムのカートリッジに用いられるパトローネキャップ、パトローネ胴部に用いられる樹脂被覆鋼板及びパトローネキャップ、パトローネ胴部に関する。

10

背景技術

近年、事務用品、光学機器、電気製品、自動車部品等の分野において、装飾性、輻射エネルギーの吸収性および吸熱性などの向上、また、光反射防止などの目的のために黒色の外観を有した鋼板の要望が大きくなっている。そこで、表面を黒色化した鋼板が開発され、裸使用でも外観的に十分高級感を有するために広い分野で使用されてきた。

この黒色化処理鋼板の公知のものとして、次のようなものがあげられる。

(1) カーボンブラック等を主成分とした黒色樹脂皮膜を表面に形成した鋼板もしくはめっき鋼板。(特開昭56-62996号公報参照)

20 (2) 亜鉛または亜鉛合金めっき鋼板を電解処理した鋼板。(特開昭58-151490号、特開昭58-151491号、特開昭60-190588号公報参照)

しかしながら上記(1)によって得られる黒色化処理鋼板は、黒色樹脂皮膜の鋼板表面との密着性が低く、プレス加工などを施す際の鋼板表面の傷付きによって下地金属が露出する問題があった。このため樹脂皮膜の膜厚を厚く形成する必要があり、コスト的に不利であった。(2)においては、耐食性向上のための表面

25

処理を施した黒色化処理鋼板として、黒色化処理した亜鉛系めっき鋼板上にクロメート皮膜及び透明乃至半透明有機樹脂皮膜を形成せしめてなる黒色化処理鋼板（特開昭63-60886号公報参照）などがあるが、クロメート皮膜の処理条件によって、黒色の外観が変化するなどの問題があり、さらに樹脂層のめっき層との付着性向上を考慮した樹脂層の組成について具体的な提案がなされていなかった。

また、特に、写真フィルムのカートリッジに用いられるパトローネキャップ及びパトローネ胴部には、黒色の外観を有する鋼板が使用されてきた。従来、このパトローネキャップ及びパトローネ胴部用の黒色鋼板として、カーボンブラック等を主成分とした黒色樹脂皮膜を表面に形成した鋼板もしくはめっき鋼板（特開昭56-62996号公報参照）が主に使用されてきた。

しかし、パトローネキャップ等の製造時のかしめ加工における鋼板のすべり不足に起因した鋼板表面の傷付きによって黒色の外観が損なわれ、下地の露出によって耐食性が低下するという問題があった。

この加工時の傷付きによる影響をなくすために、従来は、黒色樹脂皮膜を厚く塗布する必要がある、通常、黒色樹脂皮膜の膜厚は、約15 μ m程度と比較的厚めの皮膜が採用されており、パトローネキャップ及びパトローネ胴部のコストアップにつながっていた。

20 発明の開示

本発明の請求項1記載の樹脂被覆鋼板は、少なくとも鋼板の片面に、亜鉛系合金めっきをし、酸性水溶液中での陽極電解処理又は陰極電解処理、あるいは硝酸イオンを含む水溶液中で浸漬処理のいずれかの処理をし、前記亜鉛系合金めっき鋼板の表面を着色し、その表面に有機樹脂層を形成させたものであることを特徴とする。

請求項2の樹脂被覆鋼板は、少なくとも鋼板の片面に亜鉛系合金めっきをし、

酸性水溶液中での陽極電解処理又は陰極電解処理、あるいは硝酸イオンを含む水溶液中で浸漬処理のいずれかの処理をし、前記亜鉛系合金めっき鋼板の表面を着色し、その表面にコロイダルシリカ及び／又は潤滑機能付与剤を含有する有機樹脂層を形成させたものであることを特徴とする。

5 上記の樹脂被覆鋼板は、前記有機樹脂層を形成する樹脂が、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂のいずれかであることが好ましい。

上記の樹脂被覆鋼板は、前記有機樹脂層を形成する樹脂が、樹脂単体の鉛筆硬度がH～6Hの硬さを有し、引張強度が300～500kg/cm²、伸びが250～
10 450%のウレタン系樹脂であることが好ましい。

上記の樹脂被覆鋼板は、前記有機樹脂層が、50重量%以下のコロイダルシリカと、ポリテトラフルオロエチレン又はポリエチレンワックスの少なくとも一方、あるいは両方を20重量%以下含有するものであることが好ましい。

上記の樹脂被覆鋼板は、前記有機樹脂層中に、0.01～3重量%の防錆剤、0.
15 05～1重量%のシランカップリング剤、0.1～30重量%の黒色顔料の少なくとも一種以上を含むものであることが好ましい。

本発明の請求項7のパトローネキャップは、前記樹脂被覆鋼板を用いたものであることを特徴にする。

本発明の請求項8のパトローネ胴部は、前記の樹脂被覆鋼板を用いたものであ
20 ることを特徴にする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の樹脂被覆鋼板の一実施例の断面図である。図2は、本発明のパトローネ胴部及びパトローネキャップの概略斜視図である。図3は、本発明の
25 樹脂被覆鋼板の他の実施例の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のパトローネキャップ及びパトローネ胴部は、約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比較的厚めの黒色樹脂皮膜を有する従来のパトローネキャップ又はパトローネ胴部と異なり、着色化した亜鉛系合金めっき鋼板を使用して製造することにより、 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂皮膜で十分な加工性と耐食性を有し、コストダウンを可能にした。

図面を使って、本発明の一実施の形態についてさらに詳細に説明する。

図 1 において、本発明の樹脂被覆鋼板は、亜鉛系合金めっき層 10 を酸性水溶液中で陽極電解処理あるいは陰極電解処理、さらには硝酸イオンを含む水溶液中での浸漬処理のいずれかの処理方法により、鋼板 1 の少なくとも片面に着色層 2 を形成させる。そして、その表面に有機樹脂層 3 を形成せしめたものである。

本発明では、着色層 2 を形成させる鋼板を着色化処理鋼板といい、前記着色化処理鋼板の表面に有機樹脂層 3 を形成させた鋼板を樹脂被覆鋼板という。

また、本発明でいう亜鉛系合金めっきとは、コバルト、ニッケル、モリブデン、鉄、クロム、マンガン等の金属又は金属酸化物の少なくとも 1 種以上を、亜鉛めっき中に合金化させて析出させたもの、及び分散させて析出させたものをいう。めっき手段は、電気めっき及び無電解めっきの両者どちらでもかまわない。

例えば、耐食性及び加工性の高いウレタン系樹脂をコロイダルシリカと併用し、潤滑性の高いポリテトラフルオロエチレンおよびポリエチレンワックスの少なくとも一方、あるいは両方を上述の量で配合した有機樹脂層を着色化処理鋼板の表面上に形成すると、プレス加工などを施す際の鋼板表面の傷付きによる下地金属の露出を防止し、外観を損なうことがないので好ましい。

また、前記有機樹脂層として、樹脂単体の鉛筆硬度が $H\sim 6H$ の硬さを有し、引張強度が $300\sim 500\text{ kg/cm}^2$ 、伸びが $250\sim 450\%$ のウレタン系樹脂を使用すると、より加工性を向上できるのでさらに好ましい。

さらに、例えば前記有機樹脂層中に、防錆剤として $0.01\sim 3$ 重量%のクロム酸アンモニウム、 $0.05\sim 1$ 重量%のシランカップリング剤、 $0.1\sim 30$ 重量

％の黒色顔料の少なくとも一種以上を含ませると、耐食性、黒色化処理を施しためっき層との密着性、黒色外観の向上に効果があり好ましい。

基板となる鋼板 1 は、通常、普通鋼冷延鋼板が用いられる。極中低炭素アルミニウムキルド鋼連铸材をベースとする冷延鋼板が主として用いられる。また、炭素が 0.003 重量％以下の極低炭素鋼や、さらに、これにニオブ、チタン等を添加した非時効性鋼から作られた冷延鋼板も用いられる。さらに、3～18 重量％のクロムを含んだクロム含有鋼ないしステンレス鋼板（さらに 1～10 重量％程度のニッケルを含む場合もある）も好適に用いられる。

上述の鋼板に亜鉛系合金めっき層 10 を形成し、これを電解処理あるいは浸漬処理による着色化処理を行い、着色層 2 を形成する。

亜鉛系合金めっき鋼板として、Co、Ni、Mo、Fe、Cr および Mn の少なくとも一種以上を含む亜鉛系合金めっき鋼板が使用可能であるが、めっき浴の安定性や着色化処理後の外観品質の良さを考えると、Co、Ni、Mo の少なくとも一種以上を含む電気亜鉛めっき鋼板が好適である。なお、亜鉛めっき鋼板も使用可能であるが、亜鉛系合金めっき鋼板と比較して耐食性が劣るため、めっき量を増やす必要があり、また、引き続いて行う着色化処理後の着色の程度が不十分であり、外観が劣るため注意が必要である。

すなわち、水溶性コバルト及び／若しくはニッケル及び／若しくはモリブデン等の化合物を含有する亜鉛を主成分とするめっき浴中で、上述の鋼板 1 を電気めっきすると、亜鉛の他にコバルト及び／若しくはニッケル及び／若しくはモリブデン等が共析又は分散した亜鉛系合金めっき層 10 を有する亜鉛系合金めっき鋼板が得られる。

この亜鉛系合金めっき鋼板を、めっきに使用した浴と同一組成の浴中で陽極電解処理し、亜鉛系合金めっき鋼板の表面に Zn、Co、Ni、Mo の少なくとも 1 種以上の水和酸化物を主成分とする化合物からなる構成物を形成させることにより、表面が青黒色乃至黒色化し、着色層 2 が形成される。

なお、着色化処理は、めっきに使用した浴と同一組成の浴を使用するのが、処理浴を管理する点から考えると好ましいが、めっき浴と異なる組成の水溶液中での着色化処理も可能である。例えば、Znイオン、Coイオン、Niイオン、Moイオン、Feイオン、Crイオン、Snイオン、Cuイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、アンモニウムイオンの少なくとも1種以上を含む酸性水浴中での陽極電解処理あるいは陰極電解処理、さらには硝酸イオンを含む水溶液中での浸漬処理のいずれかの処理方法により、亜鉛系合金めっき鋼板の表面にZn、Co、Ni、Mo、Fe、Cr、Sn、Cuの少なくとも1種以上の水和酸化物を主成分とする化合物からなる構成物が形成させることにより、表面が着色され着色層2が形成される。ここで、着色層の色調は暗色系であれば何でも良いが、例えば青黒色乃至黒色が好ましい。黒色系では、例えば黒色度を表すL値が30以下が好ましく、中でも20以下、さらには15以下が好ましい。L値を30以下にすることにより、光反射防止機能が高まる。

なお、耐食性向上および有機樹脂層3との密着性向上を目的として、上層にクロム水和酸化物皮膜を形成させるクロメート処理（電解クロメート処理を含む）を必要に応じて施してもかまわないが、クロメート処理液として使用するクロム酸や重クロム酸ソーダ水溶液中では、着色層の溶解を生じ易く、外観を損なう場合があるので注意が必要である。

続いて、上述の着色層2の上にコロイダルシリカおよび／又は潤滑機能付与剤を含有する有機樹脂層3を0.1～5 μm 形成させる。0.1 μm よりも皮膜が薄いと加工性および耐食性が不十分であり、5 μm を超えて有機樹脂層を形成してもかまわないが、効果は必要以上に十分なものであり、コストが高くなる。有機樹脂層3の主成分としては、環境保全の観点からは有機溶媒系樹脂よりも水に溶解または分散可能な水性樹脂が好ましい。水性樹脂としては、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂等が好ましい。

有機樹脂層を構成する樹脂として水性のウレタン系樹脂を用いる場合は、ウレ

タン樹脂、ウレタン樹脂をアクリル、オレフィン、ポリエステルあるいはフッ素等で変性したウレタン樹脂が適当である。

さらに、パトローネキャップに用いる場合は、樹脂単体の鉛筆硬度がH～6Hの硬さを有し、引張強度が300～500 kg/cm²、伸びが250～450%のウレタン系樹脂を用いることが好ましい。この場合は、樹脂の膜厚を2 μm以下にすることができる。

上記のような特性を有するウレタン樹脂を用いると、本発明の樹脂被覆鋼板の加工性が向上し、パトローネキャップ加工後の外観をさらに良くすることが可能である。パトローネキャップに加工した際に、鉛筆硬度がHよりも低いFやHBになると、樹脂が柔らかいために耐疵付き性や耐摩耗性に劣る。6Hよりも高い7～9Hになると加工性に劣る。引張強度が300 kg/cm²未満、伸びが250%未満では加工性に劣り、引張強度が500 kg/cm²および伸びが450%を越えると効果が飽和するとともに樹脂がより高価になり経済的でなくなる。

有機樹脂層3を構成する樹脂として水性のアクリル系樹脂を用いる場合は、アクリル樹脂、アクリル樹脂をウレタン、オレフィン、ポリエステルあるいはフッ素等で変性したアクリル樹脂が適当である。

有機樹脂層3を構成する樹脂として水性のポリエステル系樹脂を用いる場合は、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂にウレタン、オレフィン、アクリルあるいはフッ素等で変性したポリエステル樹脂が適当である。

有機樹脂層3を構成する樹脂として水性のオレフィン系樹脂を用いる場合は、オレフィン樹脂、オレフィン樹脂にウレタン、ポリエステル、アクリルあるいはフッ素等で変性したオレフィン樹脂が適当である。

しかし、これらの樹脂はパトローネキャップとして加工性した場合は、ウレタン系樹脂と比較すると劣る傾向があり、パトローネキャップ外観に疵や黒さの不均一が目立つ。したがって、ウレタン系樹脂と同等の加工性を得るには樹脂被膜を厚くする必要があるため経済性に劣る。

有機樹脂層 3 にコロイダルシリカを含有させる場合は、コロイダルシリカの量は 50 重量%以下が好ましい。コロイダルシリカは、ウレタン同士の密着性及び耐摩耗性を付与するものであるが、配合量が 50 重量%を超えると皮膜の光沢が失われ、さらにコスト的にも不利であるため好ましくない。

- 5 有機樹脂層 3 に潤滑機能付与剤を含有させる場合は、潤滑機能付与剤の量は 20 重量%以下が好ましい。

潤滑機能付与剤としてポリテトラフルオロエチレンおよびポリエチレンワックスが好ましい。潤滑機能付与剤は、パトローネキャップに加工する際に、外観を損なうことなく加工を行うために添加するものであるが、配合量が 20 重量%を超えて含有しても、特性の向上効果が飽和してしまい、かつ経済的でなくなる。

耐食性向上を目的として防錆剤を加えることが好ましい。防錆剤としてはクロム酸アンモニウムが好ましい。クロム酸アンモニウムを、有機樹脂層 3 に効果が認められる 0.01 重量%以上添加してもかまわないが、添加量が多い場合には処理液がゲル化し、皮膜形成が困難になり、さらに、表面の平滑性及び皮膜の密着性が損なわれ、鋼板の加工性を低下させる場合もあるので、3 重量%以下が好ましい。また、上記クロム酸アンモニウムに代えて、無水クロム酸や重クロム酸ナトリウムなども使用できるが、処理液のゲル化には、より注意が必要である。

また、着色層 2 と有機樹脂層 3 の密着性向上、および耐食性向上を目的として、シランカップリング剤を有機樹脂層中に効果が認められる 0.05 重量%以上添加してもかまわないが、添加量が多い場合には処理液がゲル化し、皮膜形成が困難になる場合もあるので、1 重量%未満が好ましい。

さらに、着色外観を向上させ、より黒く見えるように、黒色顔料を有機樹脂層 3 に添加することも好ましい。この場合、効果が認められる 0.1 重量%以上添加してもかまわないが、添加量が多い場合には加工性が低下し、外観において疵や黒さの不均一が目立つようになるため、30 重量%未満が好ましい。なお、黒色顔料としては、粒径が 50 ~ 200 nm のカーボンブラックなどが使用できる。

有機樹脂層 3 を形成するにあたり、樹脂の塗布方法は、ロールコート塗装、スプレー塗装、ディッピング塗装等の一般に公知の方法を使用することができる。

その後、雰囲気温度 60～200℃で乾燥を行う。乾燥温度が低い 60℃の場合は長時間を必要とし、高温の 200℃の場合は短時間処理が可能であるが、加熱

5 コストが高くなる傾向があるため、通常は乾燥速度および経済性を考慮して約 100℃で乾燥させることで、本発明の高加工性亜鉛めっき鋼板が製造される。

この際、乾燥後の有機樹脂の膜厚が約 0.1～5 μm 程度になるように、樹脂を塗布する。本発明の有機樹脂は、従来のパトローネキャップ及びパトローネ胴部よりも薄いこの膜厚においても十分に潤滑機能を有し、厳しい加工に耐え得る。

10 なお、図 1 で本発明の樹脂被覆鋼板の一実施態様を説明し、鋼板の両面に樹脂被覆層 3 を有する場合を示したが、本発明の樹脂被覆鋼板は、着色層 2 及び樹脂被覆層 3 の形成は片面だけでもよい。この場合は、図 3 に示すように鋼板の両面には亜鉛系合金めっき層 10 が形成されており、さらに片面には、その上に着色層 2 及び樹脂被覆層 3 が形成されている。

15

実施例

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

板厚 0.24 mm の焼鈍および調質圧延を施した冷延鋼板（軟鋼板）を、7 % 苛性ソーダ水溶液中で電解脱脂した後水洗し、次に 70 g/L の硫酸で酸洗を行
20 った後水洗し、めっき原板とした。この原板に以下の 3 条件で亜鉛系合金めっきおよび着色化処理を施した。

めっき条件 1（実施例 1～7 及び 22～28）

めっき浴組成

ZnSO₄・7H₂O 250 g/L

25 (NH₄)₂SO₄ 15 g/L

CoSO₄・7H₂O（Co として） 8 g/L

ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド 1 g/L

めっき浴温度 38℃

電流密度 25 A/dm²

めっき量 10 g/m²

- 5 得られたCoを含むZnめっき鋼板を、引き続き上記めっき浴中で、めっき鋼板を陽極として電気量40クーロン/dm²の電解処理を施し、濃い青黒色乃至黒色を呈した着色化処理鋼板を得た。

めっき条件2（実施例8～14及び29～31）

めっき浴組成

10 ZnSO₄・7H₂O 250 g/L

(NH₄)₂SO₄ 15 g/L

NiSO₄・7H₂O (Niとして) 8 g/L

ポリビニールアルコール 2 g/L

めっき浴温度 50℃

15 電流密度 25 A/dm²

めっき量 15 g/m²

得られたNiを含むZnめっき鋼板を、引き続き上記めっき浴中で、めっき鋼板を陽極として電気量100クーロン/dm²の電解処理を施し、濃い青黒色乃至黒色を呈した着色化処理鋼板を得た。

- 20 めっき条件3（実施例15～21及び32～37）

めっき浴組成

ZnSO₄・7H₂O 250 g/L

(NH₄)₂SO₄ 20 g/L

CoSO₄・7H₂O (Coとして) 8 g/L

25 (NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O 0.1 g/L

ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド 1 g/L

めっき浴温度 38℃
電流密度 25 A/dm²
めっき量 20 g/m²

得られたCo、Moを含むZnめっき鋼板を、引き続き上記めっき浴中で、め
5 き鋼板を陽極として電気量200クーロン/dm²の電解処理を施し、濃い青黒色
乃至黒色を呈した着色化処理鋼板を得た。

引き続き、表1及び表3に示す組成の樹脂を、上記の着色層の表面にロールコ
ート塗装し、雰囲気温度約100℃で乾燥させて、樹脂被覆鋼板を製造した。一
部の試料については、シリカ、潤滑機能付与剤クロム酸アンモニウム、シランカ
10 ップリング剤、黒色顔料を有機樹脂中に添加し、さらに、樹脂単体の鉛筆硬度が
H～6Hの硬さを有し、引張強度が300～500kg/cm²、伸びが250～45
0%のウレタン系樹脂を使用した。

この樹脂被覆鋼板を用いて、パトローネキャップを製造したところ、目視評価
によると有機樹脂層にかしめ加工による跡が認められるものの、下地の着色層ま
15 では傷付きが及んでおらず、黒色の外観を損なうことがなく、品質的に満足のい
くパトローネキャップが完成した。

本発明はすべて十分な特性を有していたが、その中でも、樹脂中にクロム酸ア
ンモニウムを添加したもの（試料No. 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 19, 21）
は耐食性が比較的優れており、シランカップリング剤を添加したもの（試料No. 1,
20 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 19, 20, 21）は密着性が優れており、黒色顔料を
添加したもの（試料No. 7, 9, 14, 21）は黒色度がさらに増し黒色外観が優れており、
そして、樹脂単体の鉛筆硬度がH～6Hの硬さを有し、引張強度が300～50
0kg/cm²、伸びが250～450%のウレタン系樹脂を使用したもの（試料No. 4,
5, 6, 7, 10, 12, 13, 14, 18）は、さらに加工性が優れていた。

25 本発明の樹脂被覆鋼板を用いて、パトローネ胴部を製造したところ、黒色の外
観を損なうことがなく、品質的に満足のいくパトローネ胴部が完成した。

本発明はすべて十分な特性を有していたが、その中でも、樹脂中にクロム酸アンモニウムを添加したもの（試料No. 22, 23, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 36）は耐食性が比較的優れており、シランカップリング剤を添加したもの（試料No. 22, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 35）は密着性が優れており、黒色顔料を添加したもの（試料No. 28, 32, 33, 34, 35, 36）は黒色度がさらに増し黒色外観が優れていた。

本発明の樹脂被覆鋼板の特性評価を下記の項目について評価したが、いずれも評価点が4以上であり、結果も満足であった。

1) 加工性 1

樹脂被覆面が外側にくるように半径1 mmで180度折り曲げ、折り曲げ部に生じた亀裂の発生程度を目視評価した。

2) 加工性 2

かしめ加工によりパトローネキャップを製造し、黒色度を含めてパトローネキャップ外観の加工後の程度を目視評価した。

3) 耐食性

JIS-Z 2371に基づいて72時間の塩水噴霧試験を実施し、錆の発生程度を目視評価した。

4) 有機樹脂密着性

2 mmの基盤目テープ剥離試験を行い、有機樹脂残存程度を目視評価した。

（評価）

各特性の評価は1（劣）～5（優）の5段階で評価した。評価結果を表2及び表4に示す。

産業上の利用可能性

本発明は、以上説明したようなものであるから、以下に示される効果を奏する。

本発明の樹脂被覆鋼板は、耐食性及び加工性が高く、有機樹脂を着色層の表面上に形成することにより、加工性、耐食性、有機樹脂密着性等が向上し、プレス加

工などを施す際の鋼板表面の傷付きによる下地金属の露出を防止することができる。そして、本発明のパトローネキャップは、下地の着色層までは傷が及ぶことなく、外観を損なうことがない。また、本発明のパトローネ胴部も外観を損なうことなく、品質的に満足のいくものが完成した。

表 1

試料作成条件

試料 No	鋼板上 の めっき	有機樹脂の特性			有機樹脂層の皮膜組成 (重量%)						皮膜 厚さ (μm)
		鉛筆 硬度	引張強度 (kg/cm ²)	伸び (%)							
					有機樹脂	シリカ	潤滑剤	クロム	シラン	顔料	
1	Zn-Co	H	590	180	OUR*(66)	(10)	PTFE*(20)	3	1	-	0.5
2	Zn-Co	2B	110	150	AUR*(46.99)	(50)	PW*(3)	0.01	-	-	1
3	Zn-Co	2H	500	200	UR*(49.9)	(43)	PTFE*(7)	-	0.1	-	2
4	Zn-Co	4H	355	395	UR*(49)	(40)	PTFE*(10)	0.8	0.2	-	0.8
5	Zn-Co	3H	350	350	UR*(84.85)	(10)	PTFE*(5)	0.1	0.05	-	2
6	Zn-Co	H	300	450	UR*(49.5)	(50)	-	-	0.5	-	1
7	Zn-Co	6H	500	250	UR*(49.9)	(39)	PTFE*(10)	0.5	0.5	0.1	1.5
8	Zn-Ni	2H	240	160	PUR*(59.7)	(35)	PTFE*(5)	0.3	-	-	1.5
9	Zn-Ni	2H	500	200	UR*(59)	(35)	PTFE*(5)	0.5	0.4	0.1	5
10	Zn-Ni	4H	330	450	UR*(59)	(35)	PW*(4.5)	0.5	1	-	1
11	Zn-Ni	3H	500	200	UR*(70)	(20)	PTFE*(9)	0.5	0.5	-	2
12	Zn-Ni	3H	350	350	UR*(59)	(35)	PTFE*(5)	0.5	0.5	-	2
13	Zn-Ni	H	300	450	UR*(59.9)	(30)	PW*(10)	-	0.1	-	2
14	Zn-Ni	6H	500	250	UR*(44)	(50)	PW*(5.5)	0.3	0.2	15	1.5
15	Zn-Co-Mo	B	200	190	FUR*(83.5)	-	PTFE*(15)	1	0.5	-	0.5
16	Zn-Co-Mo	5H	510	100	UR*(40)	(45)	PTFE*(15)	-	-	-	0.8
17	Zn-Co-Mo	2B	110	300	UR*(60)	(35)	PTFE*(5)	-	-	-	1
18	Zn-Co-Mo	4H	355	395	UR*(53.8)	(40)	PTFE*(5)	1.2	-	-	2
19	Zn-Co-Mo	3H	300	100	AC*(53)	(40)	PTFE*(5)	1.2	0.8	-	5
20	Zn-Co-Mo	4H	100	100	PE*(64)	(30)	PTFE*(5)	-	1	-	4
21	Zn-Co-Mo	2B	150	400	OR*(55)	(30)	PTFE*(13)	1	1	30	3

注) UR:ウレタン樹脂、AC:アクリル樹脂、PE:ポリエチレン樹脂、OR:オレフィン樹脂、OUR:オレフィン変性ウレタン樹脂

AUR:アクリル変性ウレタン樹脂、PUR:ポリウレタン変性ウレタン樹脂、FUR:フッ素変性ウレタン樹脂

PTFE:ポリテトラフルオロエチレン、PW:ポリエチレンワックス

クロム:クロム酸アンモニウム、シラン:シランカップリング剤、顔料:黒色顔料

表 2

試料作成条件

試料No.	評価項目			
	加工性 1	加工性 2	耐食性	樹脂皮膜密着性
1	5	4	5	5
2	5	4	5	5
3	5	5	5	5
4	5	5	5	5
5	5	5	5	5
6	4	5	5	5
7	5	5	5	5
8	5	5	5	5
9	5	5	5	5
10	5	5	5	5
11	5	5	5	5
12	5	5	5	5
13	5	5	5	5
14	5	5	5	5
15	5	5	4	5
16	5	4	5	5
17	5	5	5	5
18	5	5	5	4
19	5	5	5	5
20	5	5	5	5
21	5	5	5	5

表 3

試料作成条件

試料 No	鋼板上 の めっき	有機樹脂層の皮膜組成 (重量%)						皮膜 厚さ (μ m)
		有機樹脂	シリカ	潤滑剤	クロム酸アンモニウム	シラン	顔料	
22	Zn-Co	OUR* (66)	(10)	PTFE* (20)	3	1	-	0.5
23	Zn-Co	AUR* (46.9)	(50)	PW* (3)	0.1	-	-	1
24	Zn-Co	PUR* (49.9)	(43)	PTFE* (7)	-	0.1	-	2
25	Zn-Co	FUR* (49)	(40)	PTFE* (10)	0.8	0.2	-	0.8
26	Zn-Co	AC* (84.85)	(10)	PTFE* (5)	0.1	0.05	-	5
27	Zn-Co	PE* (46.5)	(50)	PTFE* (3)	-	0.5	-	1
28	Zn-Co	OR* (49.9)	(39)	PTFE* (10)	0.5	0.5	0.1	1.5
29	Zn-Ni	FAC* (59.7)	(35)	PTFE* (5)	0.3	-	-	1.5
30	Zn-Ni	FPE* (59)	(35)	PTFE* (5)	0.5	0.5	-	2
31	Zn-Ni	FOR* (59)	(35)	PW* (4.5)	0.5	1	-	1
32	Zn-Co-Mo	UR* (50)	(10)	PTFE* (6)	3	1	30	0.1
33	Zn-Co-Mo	UR* (60)	(25)	PTFE* (5)	-	-	10	1
34	Zn-Co-Mo	UR* (44.9)	(50)	PTFE* (5)	-	-	0.1	5
35	Zn-Co-Mo	UR* (69.95)	-	PW* (20)	-	0.05	10	0.5
36	Zn-Co-Mo	UR* (69.99)	(10)	-	0.01	-	20	1
37	Zn-Co-Mo	UR* (100)	-	-	-	-	-	3

注) UR:ウレタン樹脂、AC:アクリル樹脂、PE:ポリエステル樹脂、OR:オレフィン樹脂、OUR:オレフィン変性ウレタン樹脂
 AUR:アクリル変性ウレタン樹脂、PUR:ポリエステル変性ウレタン樹脂、FUR:フッ素変性ウレタン樹脂
 FAC:フッ素変性アクリル樹脂、FPE:フッ素変性ポリエステル樹脂、FOR:フッ素変性オレフィン樹脂
 PTFE:ポリテトラフルオロエチレン、PW:ポリエチレンワックス、シラン:シランカップリング剤、顔料:黒色顔料

表 4

試料作成条件

試料No.	評価項目		
	加工性 1	耐食性	樹脂皮膜密着性
22	5	5	5
23	5	5	5
24	5	5	5
25	5	5	5
26	5	5	5
27	5	5	5
28	5	5	5
29	5	5	5
30	5	5	5
31	5	5	5
32	5	5	5
33	5	5	5
34	5	5	5
35	5	4	5
36	5	5	5
37	5	5	5

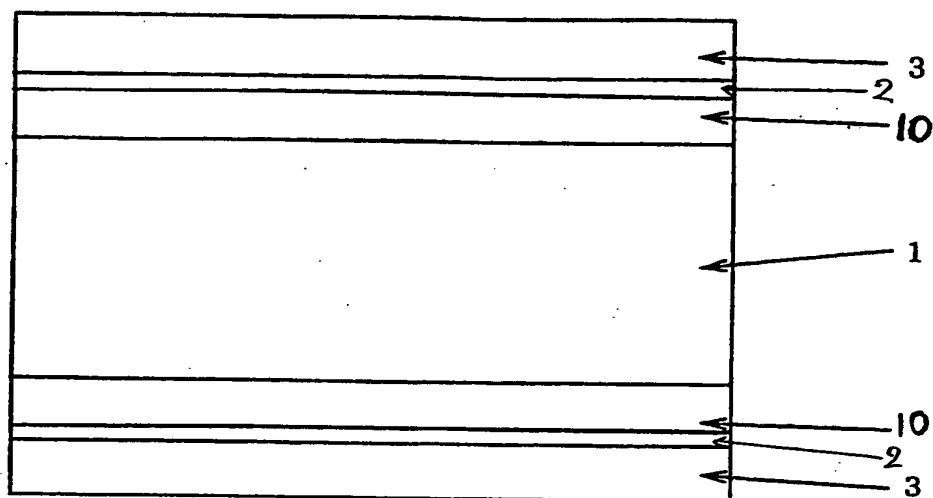
請 求 の 範 囲

1. 少なくとも鋼板の片面に亜鉛系合金めっきをし、酸性水溶液中での陽極電解処理又は陰極電解処理、あるいは硝酸イオンを含む水溶液中で浸漬処理のいずれかの処理をし、前記亜鉛系合金めっき鋼板の表面を着色し、その表面に有機樹脂層を形成させた樹脂被覆鋼板。
- 5 2. 少なくとも鋼板の片面に亜鉛系合金めっきをし、酸性水溶液中での陽極電解処理又は陰極電解処理、あるいは硝酸イオンを含む水溶液中で浸漬処理のいずれかの処理をし、前記亜鉛系合金めっき鋼板の表面を着色し、その表面にコロイ
- 10 ダルシリカ及び／又は潤滑機能付与剤を含有する有機樹脂層を形成させた樹脂被覆鋼板。
3. 前記有機樹脂層を形成する樹脂が、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂のいずれかである請求項 1 又は 2 記載の樹脂被覆鋼板。
- 15 4. 前記有機樹脂層を形成する樹脂が、樹脂単体の鉛筆硬度が H～6 H の硬さを有し、引張強度が 300～500 kg/cm²、伸びが 250～450 % のウレタン系樹脂である請求項 1 又は 2 記載の樹脂被覆鋼板。
5. 請求項 2～4 のいずれかに記載の樹脂被覆鋼板において、前記有機樹脂層が、50 重量%以下のコロイダルシリカと、ポリテトラフルオロエチレン又はポ
- 20 リエチレンワックスの少なくとも一方、あるいは両方を 20 重量%以下含有する樹脂被覆鋼板。
6. 前記有機樹脂層中に、0.01～3 重量%の防錆剤、0.05～1 重量%のシランカップリング剤、0.1～30 重量%の黒色顔料の少なくとも一種以上を含む請求項 1～5 のいずれかに記載の樹脂被覆鋼板。
- 25 7. 請求項 1～6 のいずれかに記載の樹脂被覆鋼板を用いたパトローネキャップ。

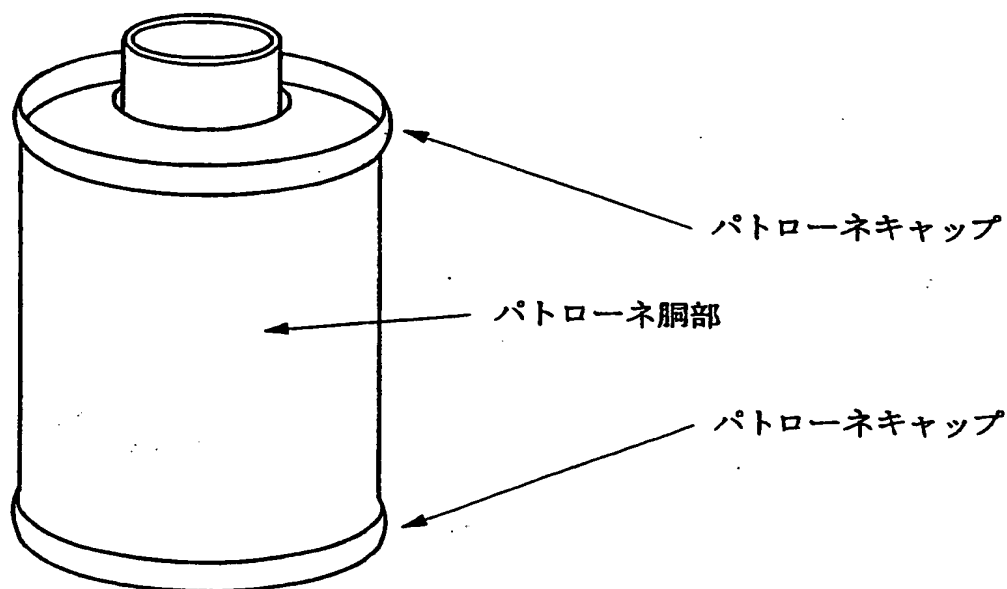
8. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の樹脂被覆鋼板を用いたパトローネ胴部。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第1図

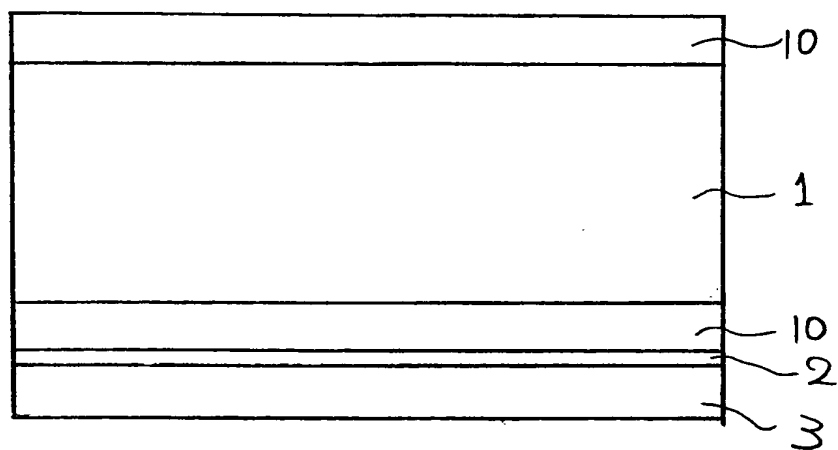


第2図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

第3図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C23C26/00, C23C28/00, G03C3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C23C26/00-28/00, G03C3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-278245, A (Kawasaki Steel Corp.), 4 October, 1994 (04. 10. 94),	1
Y	Claim 1 ; column 2, line 32 to column 3, line 2 (Family: none)	2-6
A	JP, 10-142743, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 May, 1998 (29. 05. 98), Column 2, line 15 to column 4, line 10 (Family: none)	7-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search
7 October, 1999 (07. 10. 99)

Date of mailing of the international search report
19 October, 1999 (19. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)